

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-207694

(43)Date of publication of application : 10.09.1991

(51)Int.Cl.

B41M 5/38
B32B 27/36

(21)Application number : 02-002083

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.01.1990

(72)Inventor : MIMURA TAKASHI
MIYAGAWA KATSUTOSHI
AOKI SEIZO

(54) SHEET TO BE THERMALLY TRANSFERRED

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the above sheet having a low density, a high whiteness and excellent in thermal dimensional stability by forming a film support from a polyester film specified in its heat shrinkage factor and specific gravity.

CONSTITUTION: A polyester film having low specific gravity and excellent heat stability and whiteness obtained by adding a non-compatible polymer and a specific gravity lowering agent to polyester is used as a base material film and a sublimable dye receiving layer is laminated to the polyester film. This film support has a heat shrinkage factor of below 2% at 150° C and specific gravity of 0.95 or less. When the specific gravity is higher than 0.95, a soft feeling and flexibility are not imparted to the film and, when the heat shrinkage factor becomes 2% or more, the thermal dimensional stability of the film becomes inferior. As the non-compatible polymer, poly-4-methylterpene-1, cellulose triacetate and a modified substance thereof are especially pref. and the m.p. thereof must be 200° C or more. The specific gravity lowering agent is a compound added to polyester to lower the specific gravity thereof and polyethylene glycol is especially pref.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2952918号

(45) 発行日 平成11年(1999) 9月27日

(24) 登録日 平成11年(1999) 7月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/38

B 4 1 M 5/26

1 0 1 H

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平2-2083

(22) 出願日 平成2年(1990) 1月8日

(65) 公開番号 特開平3-207694

(43) 公開日 平成3年(1991) 9月10日

審査請求日 平成6年(1994) 9月21日

前置審査

(73) 特許権者 999999999

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 三村 尚

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ

株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 宮川 克俊

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ

株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 青木 精三

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ

株式会社滋賀事業場内

審査官 森内 正明

(56) 参考文献 特開 平1-168493 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被熱転写シート

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】フィルム支持体 (I) の片面に加熱によって昇華する染料を含有した昇華型感熱転写材の昇華性染料を受容する受容層 (II) を設けた被熱転写シートであって、フィルム支持体 (I) が150°C×30分の熱収縮率が2%未満であり、かつ比重が0.95以下のポリエステルフィルムであり、かつ、該ポリエステルフィルム中に非相溶ポリマーが分散混合され、該非相溶ポリマーのフィルム中での形状係数が1~4であることを特徴とする被熱転写シート。

【請求項2】非相溶ポリマーが、メチルブテンポリマー、メチルペンテンポリマー、スチレン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロースアセテート、およびセルロースプロピオネートポリマーから選ばれた融点200°C以上のポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の

2

被熱転写シート。

【請求項3】ポリエステルフィルムの色差計によって求めた色調b値が-3以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の被熱転写シート。

【請求項4】ポリエステルフィルムがポリエステルに低比重化剤を含有させて得られることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の被熱転写シート。

【請求項5】低比重化剤がポリアルキレングリコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩及びそれらの変性体から選ばれたものであることを特徴とする請求項4に記載の被熱転写シート。

【請求項6】受容層 (II) の表面にポリオキシアルキレン基を有する変性オルガノポリシロキサンを5~90重量%含有する離型層を有することを特徴とする請求項1な

いし5のいずれか1項に記載の被熱転写シート。

【請求項7】離型層がポリエステル共重合体樹脂とポリオキシアルキレン基を有する変性オルガノポリシロキサンとの混合物より成ることを特徴とする請求項6記載の被熱転写シート。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、被熱転写シートに関する。詳しくは、紙代用品として低密度で白色性に富み、染色性、色調に優れた被熱転写シートに関する。

【従来の技術】

昇華型感熱転写方式に使用される被熱転写シートはフィルム支持体の一面に昇華性染料を受容する受容層を設け、さらに受容層の表面に離型層を設けたものを基本構成としている。このフィルム支持体としては従来の紙の代用品として、耐水性、機械的強度等の点で優れたポリエステルフィルムが使用されている。

従来、紙の代用品として用いられるポリエステルフィルムとしては、ポリエステルに二酸化チタンや炭酸カルシウム等を多量に添加して白色性を付与したものが知られている。

しかしながら、ポリエステルに多量の二酸化チタンや炭酸カルシウム等の無機物を添加して得られるフィルムは、白色性は付与できるが低比重化ができず、フィルム自体が固くなりゴワゴワした感じになり用途によっては問題となることがある。また、ポリプロピレンを添加した場合は、無機物を添加した場合に比べればフィルム自身の固さは多少とも緩和されるが、熱寸法安定性が悪いのみならず紙等に比べればソフト性、柔軟性、クッション性及び白色性にも劣るという欠点がある。すなわち低比重で熱寸法安定性及びクッション性に優れたポリエステルフィルムは得られていない。

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、低密度で白色性に富み、熱寸法安定性及びクッション性に優れた被熱転写シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリエステルに非相溶ポリマー及び低比重化剤を加えることにより得られた低比重で熱安定性、クッション性及び白色性に優れたポリエステルフィルムを基材フィルムに用い、昇華性染料受容層を該基材フィルム上に積層することにより、染色性及び色調に優れた被熱転写シートが得られることを見出し、この発明を完成した。

すなわち、本発明は、フィルム支持体(I)の片面に加熱によって昇華する染料を含有した昇華型感熱転写材の昇華性染料を受容する受容層(II)を設けた被熱転写シートであって、フィルム支持体(I)が150℃×30分の熱収縮率が2%未満であり、かつ比重が0.95以下のポリエステルフィルムであり、かつ、該ポリエステルフィ

ルム中に非相溶ポリマーが分散混合され、該非相溶ポリマーのフィルム中での形状係数が1~4であることを特徴とする被熱転写シートを提供する。

【発明の効果】

本発明の非熱転写シートにおける基材フィルムは高い白色性を有し、低密度で熱安定性に優れたものである。

また、本発明の被熱転写シートの好ましい態様では、受容層上に特定の変性シリコーンを含む離型層を設けることにより、染色性が良く染料のばらつきのない良好な色調を有する被熱転写シートであって、かつ染料層との離型性、塗膜の強靱性に優れた被熱転写シートを得ることができたものである。さらに、離型層のシリコーン成分を含有させる樹脂を熱可塑性ポリエステル共重合体とすることにより染色性、色調が良好で受容層との密着性や塗膜の強靱性をさらに向上させることができる。

本発明の被熱転写性シートは上記の優れた効果を有するためファクシミリ、プリンター複写機等のOA末端機におけるカラー記録やテレビ画像のカラー記録用等の昇華型感熱転写材の受容シートとして好適に使用されるものである。

【発明の具体的な説明】

本発明は被熱転写シートは、ポリエステルからなるフィルム支持体(I)の一方の面に受容層を有し、受容層の表面に好ましくは離型層を設けた構造を有しており、必要に応じてフィルム支持体(I)と受容層の間にクッション層を設けたものも包含する。

本発明において、フィルム支持体(I)は150℃×30分の熱収縮率が2%未満であり、かつ比重が0.95以下のポリエステルフィルムである。

本発明において、ポリエステルの比重は0.95以下、好ましくは0.90以下、さらに好ましくは0.80以下である。0.95より大きいと被熱転写シートにソフト感、柔軟性が付与されないためである。柔軟性は例えば、ビデオプリンター用等の受容紙として用いる時の感熱記録ヘッドの押圧を低下させても鮮明に画像を転写させることができるために必要な事項である。もちろん、手に触れた時の感触も重要な要素である。このため、後述のようにクッション率としては10%以上であることが必要である。

本発明においてポリエステルの熱収縮率は、長手方向および幅方向共に150℃×30分で2%未満、好ましくは1%未満である。熱収縮率が2%以上となるとフィルムの熱寸法安定性が悪くなり、感熱転写、印刷、乾燥等の熱の加わる工程においてフィルムが変形し易くなる。特に、150℃での熱収縮率が重要になることが多い。

本発明でいうポリエステルとは、ジオールとジカルボン酸とから縮重合によって得られるポリマーであり、ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシ

ン酸等で代表されるものであり、またジオールとはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等で代表されるものである。具体的には例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-p-オキシベンゾエート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等を挙げることができる。本発明の場合、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。ポリエチレンテレフタレートフィルムは耐水性、耐久性、耐薬品性等に優れているものである。

もちろん、これらのポリエステルはホモポリエステルであってもコポリエステルであっても構わない。共重成分としてはジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等のジオール成分及びアジピン酸、セバシン酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸成分を挙げることができる。

また、このポリエステルの中には、公知の各種添加剤、例えば酸化防止剤、帯電防止剤等が添加されても良い。

本発明に用いられる非相溶ポリマーとしてはポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリビニル- ϵ -ブタン、1,4-トランス-ポリ-2,3-ジメチルブタジエン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリジメチルスチレン、ポリフルオロスチレン、ポリ-2-メチル-4-フルオロスチレン、ポリビニル- ϵ -ブチルエーテル、セルローストリアセテート、セルローストリプロピオネート、ポリビニルフルオリド、ポリクロトリフルオロエチレン等から選ばれた融点200°C以上のポリマーを挙げることができる。本発明の場合には価格、熱安定性、ポリエステルとの分散性等の点からポリ-4-メチルペンテン-1、セルローストリアセテート及びその変性体が特に好ましい。もちろん、該非相溶ポリマーの融点は200°C以上、好ましくは210°C以上、さらに好ましくは220°C以上であることが必要である。融点が200°C未満だとポリエステルフィルム中の該非相溶ポリマーの分散形状が球状をとらず、層状の扁平な形状をとることが多く、またクッション性の高いポリエステルフィルムが得られないためである。さらに、該非相溶ポリマーの融点は、300°C以下、好ましくは280°C以下、さらに好ましくは260°C以下であるのが好ましい。これはポリエステルの溶融押出温度以下でないと該非相溶ポリマーが溶解しないためである。

該非相溶ポリマーの添加量としては、好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは5~20重量%である。添加量が3重量%未満であると、本発明のポリエステルフィルムの比重が0.95以下のものが得にくいばかりか、白色度が80%以上の白いポリエステルフィルムになりにく

く、さらには、クッション率が10%以上と高いクッション性に優れたポリエステルフィルムを得ることが困難である。また、逆に該非相溶ポリマーの添加量が30重量%を越えると、本発明のポリエステルフィルムの機械的性質が劣ったものになるばかりか、熱寸法安定性にも劣り150°C×30分の熱収縮率が5%以上と大きくなる等の問題が生じる。

次に、本発明に用いる低比重化剤とは、ポリエステルに添加して比重を小さくする効果を持つ化合物のことであり、特定の化合物のみその効果が認められる。例えば、ポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体、さらにはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホネートナトリウム塩、グリセリンモノステアレート、テトラブチルホスホニウムバラアミノベンゼンスルホネート等で代表されるものである。本発明の場合、特にポリエチレングリコールが好ましい。低比重化剤の添加によってポリエステルフィルムの比重を0.1g/cc以上小さくすることができるのである。さらに、この低比重化剤の添加によってポリエステルフィルムの白色度が向上し、表面が平滑化するのみならず、耐劈開性が向上し、更にポリエステルの延伸性も大幅に向上するという効果もある。

本発明における低比重化剤の添加量としては、好ましくは0.1~5重量%、さらに好ましくは0.5~3重量%である。添加量が0.1重量%未満であると、ポリエステルフィルムが低比重化せず、ソフトなフィルムとはならずポリエステルフィルムの比重として0.95以下になりにくい。逆に添加量が5重量%を越えると低比重化の効果が認められなくなるばかりか、該フィルムの白色度が低下し、b値が正の大きな値になってしまう。

次に、本発明において非相溶ポリマーがポリエステルフィルム中で球形に近い形状であること、すなわち、形状係数が1~4の範囲にあることが必要である。ポリエステルフィルム中の非相溶ポリマーの形状によって得られるフィルム特性、特にフィルムの比重とクッション率との相関性、熱寸法安定性、表面粗さ、白色性等に大きな相違点が生じてくる。すなわち、非相溶ポリマーの形状が球形に近い場合、層状に分散している場合に比べて低比重化できるのみならず、白色度、クッション率が高く熱寸法安定性のよいフィルムを得ることができる。ポリマーを球形に近い形状で分散させることは、ポリマーの形状がポリエステルに添加する非相溶ポリマーの粘度、相溶性パラメーター、融点、さらには低比重化剤の種類、添加量等に強く依存する。球状に近い形状とは、フィルム中に分散する非相溶ポリマーの形状係数すなわち、長径と短径の比が1~4、好ましくは1~2である場合をいう。

本発明におけるポリエステルフィルムのクッション率は、好ましくは10%以上、さらに好ましくは15%以上である。クッション率が10%未満であると、例えばビデオプリンター用等の受容紙として用いた際、感熱記録ヘッドの押圧を下げると鮮明な画像を転写させることができず、また手に触れた時の感触が悪くなる場合があり、好ましくない方向だからである。本発明によれば、特に限定されるわけではないが、かかるクッション率、クッション性という点でも優れたものを得ることができることになる。

本発明におけるポリエステルフィルムの白色度は好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。さらに、色差計で求めた色調b値は好ましくは-3以下、さらに好ましくは-4以下-20以上である。b値が小さい程見掛けのフィルムの白さが向上して高級なイメージを与えるものである。

上述した非相溶ポリマーや低比重化剤等の添加により色調は変化するが、必要により蛍光増白剤を添加しても良い。蛍光増白剤としては、商品名“ユビテック”OB、MD（チバガイギー社製）、“OB-1”（イーストマン社製）等が挙げられる。

本発明におけるポリエステルフィルムの光学濃度は、好ましくは0.7以上1.6以下、さらに好ましくは0.8以上1.6以下である。光学濃度が0.7未満であると、フィルムの隠蔽性が不足し、裏側が透けるため好ましくない。また、光学濃度が1.6を越えると多量の微細気泡を含まねばならず、フィルム強度が弱くなり好ましくない。

本発明のポリエステルフィルムには、炭酸カルシウム、非晶質ゼオライト粒子、アナターゼ型の二酸化チタン、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、クレー等の微粒子を併用しても良い。これらの添加量はポリエステル組成物100重量部に対して0.005~25重量部とするのが好ましい。またこのような微粒子以外にもポリエステルの重縮合反応系で触媒残渣とリン化合物との反応により析出した微粒子を併用することもできる。析出微粒子としては、例えばカルシウム、リチウム及びリン化合物から成るもの又はカルシウム、マグネシウム及びリン化合物から成るもの等を挙げることができる。これらの粒子のポリエステル中の含有量はポリエステル100重量部に対して0.05~1.0重量部であることが好ましい。

フィルム支持体の厚みは特に限定されないが、通常1μm以上500μm以下、好ましくは10μm以上300μm以下、さらに好ましくは30μm以上250μm以下であるのが好ましい。

本発明における受容層及び離型層としては特開平1-247196号広報に開示されたものを採用することができる。

すなわち、受容層の構成成分としては昇華性染料の受容性の良いものとして各種のポリエステル共重合体を主

成分としたものが好ましく用いられる。ポリエステル共重合体はジカルボン酸成分とグリコール成分を重縮合して得られるもので特に限定するものではない。ジカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸が挙げられ、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸及び金属塩ジカルボン酸として、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等の金属塩を挙げることができる。上述のジカルボン酸と反応させるグリコール成分としては炭素数2~8の脂肪族グリコール又は炭素数6~12の脂環族グリコールが挙げられ、具体例としてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等を挙げることができる。これらグリコール成分の一部にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールを用いたものであっても良い。特に、受容層として前記ジカルボン酸とグリコールより成るポリエステル共重合体にポリテトラメチレングリコールをブロック共重合させたものは、染料受容性とクッション性を両立できるので好ましい。

この受容層の厚みは特に限定しないが、通常0.5μm以上20μm以下、好ましくは1.0μm以上10μm以下、さらに好ましくは2.0μm以下7μm以下であるのが望ましい。また、フィルム支持体及び受容層には本発明の目的を損なわない範囲内で耐候剤、着色剤、マット化剤、帯電防止剤、難燃剤等が分散配合されていても良い。さらに受容層表面は放電処理、帯電防止処理、マット化処理等が実施されたものでよい。

受容層のフィルム支持体への積層は任意の方法で行なえば良く、特に限定されるものではない。例えば、支持体フィルム上に溶融押出する方法（エクストルージョンラミネート法）、溶媒に溶解して支持体上にコーティングする方法、支持体と共に共溶融押出して必要に応じて二軸延伸、熱処理を施す方法等がある。本発明においては上記のいずれの方法を用いても良いが、支持体と受容層との密着性の点で共溶融押出法が好ましい。

上記受容層表面にはポリオキシアルキレン基を有する変性オルガノポリシロキサン（以下、ポリオキシアルキレン基を有する変性オルガノポリシロキサンをシリコン成分と略称する）を含有する離型層を形成することが好ましい。該離型層中のシリコン成分としては、下記

10

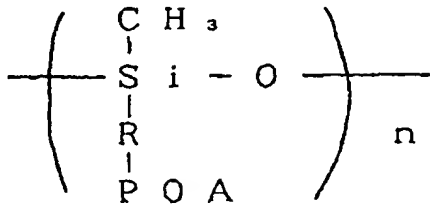
20

30

40

50

一般式を構成単位として含む各種変性オルガノポリシロキサンが好ましい。



(ただし、nは1～5000の整数、Rは炭素数1～20のアルキレン基、フェニレン基、シクロヘキシレン基、エーテル基から選ばれたもの、POAは炭素数1～20のアルキレンオキサイドの重合体から選ばれた1種以上のものを表わす)

シリコン成分の具体例としてはポリエーテル変性シリコン、エポキシ・ポリエーテル変性シリコン、アミノ・ポリエーテル変性シリコン、アルキルアラルキル・ポリエーテル変性シリコン、カルボキシ・ポリエーテル変性シリコン、フッ素・ポリエーテル変性シリコン等を挙げることができる。染色性、色調の点からポリエーテル変性シリコン、アミノエーテル変性シリコン、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンが好ましく、これらの2種以上を混合して用いても良い。ポリオキシアルキレン基は骨格を成すシリコン100重量部に対し30～500重量部、好ましくは50～300重量部、さらに好ましくは80～200重量部がシリコンに付与されているのが望ましい。前記シリコン成分は塗膜に強靱性を付与するために樹脂との混合物として受容層上に設けられるのが好ましく、混合する樹脂成分は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の中から任意に選ぶことができる。例えば、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタン、アクリル系共重合体、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン及びこれらの変性物等の樹脂を挙げることができる。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール、ユリア、メラミン、ベンゾグアナミン、フラン、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート、エポキシ、ケイ素等の樹脂及びこれらの変性物が挙げられる。受容層の染色性、色調及び受容層との密着性の点で熱可塑性ポリエステルが好ましく、特に熱可塑性ポリエステル共重合体が好ましい。

熱可塑性ポリエステル共重合体はジカルボン酸成分とグリコール成分とを重縮合して得られるもので、特に限定するものではなく、具体例としては以下のものが例示できる。

ジカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸であり、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸等を挙げることができる。また、ポ

リエステル共重合体の水溶化あるいは水系分散性を付与するためにスルホン酸金属塩含有ジカルボン酸を共重成分として用いることもできる。例えば、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等の金属塩が挙げられる。

上述のジカルボン酸と反応させるグリコール成分としては炭素数2～8の脂肪族グリコール又は炭素数6～12の脂環族グリコールが挙げられ、具体例としてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、p-キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等を挙げることができる。これらグリコール成分の一部にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールを用いたのもであっても良い。

上記ジカルボン酸及びグリコール成分より得られるリエステル共重合体は水、有機溶媒及び水と有機溶媒の混合物等に溶解あるいは分散して用いることができる。リエステル共重合体はテレフタル酸及びエチレングリコールを主たる成分とし、それ以外のジカルボン酸、グリコール成分を共重合したもののが好ましくテレフタル酸とエチレングリコールより成る成分(PET成分)がポリマー中の40～95モル%、好ましくは50～90モル%、さらに好ましくは60～85モル%である場合、より良好な染色性と離型性が得られるので特に好ましい。

離型層中のシリコン成分の含有率は5～90重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～70重量%であることが塗膜の強靱性及び離型性の点で好ましい。

離型層の厚みは特に限定しないが、通常0.01μm～5μmの範囲で積層させるのが好ましい。

受容層表面への離型層の積層は水及び各種有機溶剤を用いて前記シリコン成分及び樹脂を溶解あるいは分散させた塗布液を公知の塗布方法、例えばリバースコート法、グラビアコート法、ロッドコート法、ダイコート法等を用いて塗布し乾燥することによって行なうことができる。

また、基材上に受容層をエクストルージョンラミネート法あるいは基材と受容層を共溶融押出して積層する方法においては受容層積層後、連続的に離型層を塗布することもできる。特に、後者の方法、すなわち基材と受容層を共溶融押出した積層シートを長手方向に延伸した後、受容層側に離型層を塗布し、乾燥あるいは乾燥しつつ幅方向に延伸を行ない、さらに熱処理を施す方法は塗膜の強靱性が増すために特に好ましい。

なお、本発明の被熱転写シートと組み合わせて用いる昇華型感熱転写材において、用いる昇華性染料としては従来より公知の昇華性染料、例えばMikenton polyester yellow-YL（三井東圧製、C.I.Dispers yellow-42）、Kayaset yellow-G（日本火薬製、C.I.Dispers Yellow77）、PTY-52（三菱化成製、C.I.Solvent yellow 14-1）、Mikenton polyester Red BSF（三井東圧製、C.I.Dispers Red111）、Kayaset Red B（日本火薬製、C.I.Dispers Red B）、PTR-54（三菱化成製、C.I.Dispers Red50）、Mikenton polyester Blue FBL（三井東圧製、C.I.Dispers Blue56）、PTB-67（三菱化成製、C.U.I.Dispers Blue241）、Kayaset Blue906（日本火薬製、C.I.Solvent112）等が代表例として挙げられる。

次に本発明の被熱転写シートの製造方法について述べるが、かかる方法に限定されるものではない。

最初に、ポリエチレンテレフタレートに非相溶ポリマーとして4-メチルペンテン-1ポリマー及び低比重化剤としてポリアルキレングリコールを加えて十分に混合、乾燥させた後、270～300℃に加熱された押出機Aに供給し、一方の押出機Cに乾燥した受容層樹脂を常法により供給し短管内で合流複合させてフィルム支持体と受容層の複合シートを成形することができる。また、フィルム支持体として無機粒子等の添加剤を含んだポリエチレンテレフタレートを常法により押出機Bに供給してTダイ3層口金で押出機B層のポリマーが両表面層になったB/A/Bの3層構造に積層したものをを用いることもできる。

上記のようにして得られた複合フィルムは、温度10～60℃の冷却ドラム上で静電気力で密着冷却固化することができる。

次にこの未延伸フィルムを80～120℃に加熱したロール群に導き、長手方向に2.5～5.0倍に縦延伸した後、20～30℃のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得ることができる。得られた一軸延伸フィルムの受容層側にコロナ放電処理を施し、その処理面にシリコン成分と樹脂（例えば、ポリエステル共重合体）の混合物塗液を塗布する。次にこの塗布されたシートを90～140℃に加熱された雰囲気中で幅方向に延伸して二軸延伸フィルムを得ることができる。

延伸倍率は、縦、横それぞれ2～5倍に延伸するが、その面積倍率（縦延伸倍率×横延伸倍率）は6～20倍であることが好ましい。面積倍率が6倍未満であると得られるフィルムの白色性が不良となり、逆に20倍を越えると延伸時に破れを生じやすくなり製膜性が不良となる傾向がある。

こうして得られた二軸延伸フィルムは、フィルムの平面性、寸法安定性を付与するためにテンター内で150～240℃で熱固定を行なった後、均一に徐冷し室温まで冷まして巻きとり、本発明のフィルムを得ることができる。

あるいはまた、上述のようにフィルム支持体を上記条

件にて先ず製造し、その上に受容層を溶融押出し又はコーティングにより積層することもできる。

あるいはまた、上述のようにフィルム支持体を上記条件にて先ず製造し、その上に受容層を溶融押出し又はコーティングにより積層することもできる。

〔物性の測定ならびに効果の評価方法〕

（1）表面粗さ

JIS B0601-1976に従い、カットオフ0.25mm、測定長4mmで中心線平均粗さ R_a （ μm ）及び最大粗さ R_z （ μm ）を求める。

（2）ボイドの平均球相当径

フィルムの製膜工程の機械方向あるいはその垂直方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で1000倍～5000倍に拡大した写真を撮り、指定した厚みの範囲の少なくとも100個以上のボイドをイメージアナライザにかけ、ボイドの面積に相当する円の直径の分布を求める。この分布の体積平均径をボイドの平均球相当径とする。

（3）比重

四塩化炭素-n-ヘプタン系の密度勾配管によって25℃での値を用いる。

（4）熱収縮率

フィルムは長手方向又は幅方向に幅10mm長さ300mmに切り、200mm間隔にマーキングし支持板に一定張力（5q）下で固定した後、マーキング間隔の原長 a （mm）を測定する。次に、3qのクリップを用いて荷重をかけ150℃の熱風オーブン中で回転させながら30分間処理し、原長測定と同様にしてマーキング間隔 b （mm）を測定する。下記の式により熱収縮率を求め、5本の平均値を用いる。

$$\text{熱収縮率}(\%) = (a - b) / a$$

（5）光学濃度

フィルムを約150 μm の厚みになるように重ね、光学濃度計（TR927、マクベス社製）を用いて透過濃度を測定する。もし150 μm での測定が不可能な場合には、フィルムを重ね合わせ、フィルムの厚みと光学濃度とをプロットし、150 μm の厚みに相当する光学濃度を求める。

（6）白色度

JIS-L-1015に準じて、島津製作所（株）製UV-260を用いて波長450nm及び550nmにおける反射率をそれぞれB%、G%としたとき、

$$\text{白色度}(\%) = 4B - 3G \text{ で表わされる。}$$

（7）色調

フィルムの表面色を日本電色工業（株）製色差計Σ80で測定し、得られたL値、a値、b値で判定する。

（8）延伸性

24時間連続して製膜した時、フィルム破れが皆無のものを「良好」、2回以上のものを「破れあり」とする。

（9）スリット切粉

24時間本発明のフィルムを片刃レーザーで切断した時、

レーザーに白い粉が付着している場合を「発生」とする。

(10) クッション率 (%)

三豊製作所(株)ダイヤルゲージNo.2109-10に標準測定子900030を用い、さらにダイヤルゲージスタンドN *

$$\text{クッション率} = \frac{d_{50} - d_{500}}{d_{50}} \times 100$$

(11) 形状係数

ボイドの平均径を求めるときと同様に、フィルム断面での非相溶ポリマーの形状をイメージアナライザーにか

(12) 染着性、色調、離型性

ここで評価に用いる昇華型感熱転写材は、6 μmの二軸配向ポリエステルフィルムの一方の面にシリコンオイルを0.2 μmの厚みに塗布し、他方の面に下記組成物を乾燥後の厚みが2 μmになるように塗布し適宜の幅にスリットして作製する。

分散染料	4重量部
エチルヒドロキシセルロース	6重量部
メチルエチルケトン	45重量部
トルエン	45重量部

なお、分散染料は、下記3成分をそれぞれ単独で用い3原色の昇華型感熱転写材を作成する。

(イエロー) Kayaset Yellow-G (日本火薬製)

(シアン) Kayaset Blue-714 (日本火薬製)

(マゼンダ) Kayaset Red-B (日本火薬製)

この昇華型感熱転写材と被熱転写シートをシャープカラービデオプリンターCZ-P11にセットし、印加電圧15ボルトでテレビの12色のテストパターンカラー画像を転写させる。この転写画像について以下の評価を行なう。

染着性はテレビ画像の黒の濃度を基準とし、目視で判定する。テレビ画像と同程度の色の濃度を再現した場合を優とし以下、色の濃度に応じて良、可、不可の4段階で評価し、良以上を合格とする。色調はテストパターン12色のそれぞれについて色合を目視判定し優、良、可、不可の評価を行ない良以上を合格とする。離型性は感熱転写材の昇華染料分散層がプリンター通過後において被熱転写シートに付着する程度に応じて○、△、×の3段階評価を行なう。○は全く付着が認められないことを示し、このレベルのみ合格とする。

(13) 離型層の塗膜強度

離型層塗膜の表面を500g荷重下でガーゼで20回とすした後、プリンターを通過させ前記離型性と同様の評価を行なう。

[実施例]

本発明を実施例を用いて説明するが、本発明の実施例

* o.7001DGS-Mを用いてダイヤルゲージ押え部分に荷重50gと500gとをかけた時のそれぞれのフィルムの厚さ d_{50} 、 d_{500} から次式により求める。

はこれらに限定されるものではない。

実施例1

ポリエチレンテレフタレート(極限粘度 $[\eta] = 0.65$)を88重量%、ポリ-4-メチルペンテン-1(三井石油化学(株)TPX-d820)10重量%、分子量4000のポリエチレングリコール2重量%を混合した原料を押出機Aに供給し、常法により285°Cで熔融してTダイ3層複合口金の中央層に導入した。

一方、上記ポリエチレンテレフタレート90重量%に炭酸カルシウム(平均粒径0.8 μm)を10重量%、蛍光増白剤“OB-1”を0.01重量%添加した原料を押出機Bに供給し、常法により285°Cで熔融してTダイ3層複合口金の両表層にラミネートして、該熔融体シートを表面温度25°Cに保たれた冷却ドラム上に静電荷法で密着冷却固化させた。続いて該キャストシートを常法に従い長手方向に98°Cに加熱されたロール群を用いて3.5倍に延伸し、25°Cに冷却した。さらに、該延伸フィルムをテンターに導き125°Cに加熱された雰囲気中で幅方向に3.2倍延伸し、225°Cで熱固定を行い、厚さ100 μmのフィルムを得た。フィルムの厚さは表層5 μmずつ、中央層90 μmの構成であった。

該二軸延伸フィルム上に受容層としてテレフタル酸/イソフタル酸(80/20モル%)とエチレングリコールより重縮合して得られた極限粘度0.70dl/gの共重合ポリエステルを熔融押出して厚さ3 μmになるように積層し、受容層表面に下記の組成の離型層を水に溶解して乾燥(130°C、2分)後の厚みが0.2 μmとなるように塗布し、被熱転写シートを得た。

—離型層組成—

ポリエチレンオキサイド100重量部付加、粘度1000センチストークスのポリエーテル変性シリコン 50重量部
テレフタル酸/5-スルホイソフタル酸Na(85/15モル%)とエチレングリコールよりなる極限粘度0.65dl/gのポリエステル共重合体 50重量部

得られたフィルムの特性を表1に示す。得られたフィルムは、熱安定性に優れ、クッション性、白色性の高い低比重のフィルムであることがわかる。また、得られた被熱転写シートの染着性、色調は優のレベルであり、離型性、塗膜強度は○であった。

表 1

評 価 項 目	実 施 例 1
フ ィ ル ム 厚 さ [μm]	100 (5/90/5)
比 重	0 . 7 7
白 色 度 [%]	1 0 5
色 調 L 値 a 値 b 値	9 3 - 1 . 0 - 4 . 3
光 学 濃 度 (150 μ 当 り)	1 . 1
ク ッ シ ョ ン 率 [%]	1 8
熱 収 縮 率 (150℃、30 分) [%]	0.7/0.2
表 面 粗 さ R a [μm]	0 . 2 1
表 面 粗 さ R t [μm]	1 . 8 5
ヤ ン グ 率 [kg/mm^2]	290/260
延 伸 性	良 好
分 散 形 状	球 形
形 状 係 数	1 . 0

比較例 1～2

実施例 1 で用いた非相溶ポリマーのポリ-4-メチルペンテン-1 に代わりポリプロピレン (三井東圧社製ノープレン 4H) に代える以外は全く実施例と同様にした場合を比較例 1、比較例 1 での熱処理を行わない場合を比

較例 2 とした。

得られたフィルムの特性を表 2 に示した。このようにポリプロピレンを用いた場合は、熱寸法安定性、クッション性が劣り、b 値の高い、すなわち黄味を帯びたフィルムであった。

表 2

評 価 項 目	比較例 1	比較例 2
比 重	1.00	0.93
熱収縮率(150℃、30分) [%]	1.6/1.0	6/8
分散形状	層 状	楕 円
形状係数	10~30 (分布)	3
クッション率 [%]	4	7
b 値	1.0	2.0

実施例2~3、比較例3~4

実施例1で用いた低比重化剤ポリエチレングリコール(PEG)の添加量を変える以外は実施例1と同様にして被熱転写シートを得た。

* 得られたフィルムの特性を表3に示す。低比重化剤ポリエチレングリコールの添加量により低比重で熱寸法安定性に優れたフィルムの得られることがわかる。

*
表 3

評 価 項 目	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4
PEG 添加量 [wt%]	0.8	0.2	0.05	0
比 重	0.82	0.93	1.0	1.2
熱収縮率 [%] (150℃、30分)	0.9/0.2	1.8/0.7	2.4/0.9	2.7/1.1
クッション率 [%]	15	10	5	3
b 値	-4.1	-3.0	0	1.2
形状係数	1.2	3.1	6	8

実施例4、5

実施例1の離型層のシリコン成分をポリエチレンオキサイド100重量部、アミノ基1.0重量部付加した粘度800センチストークスのアミノ・ポリエーテル変性シリコ

ーン(実施例4)、ポリエチレンオキサイド100重量部、エポキシ基1.5重量部付加した粘度650センチストークスのエポキシ・ポリエーテル変性シリコン(実施例5)とした以外は実施例1と同様にして被熱転写シート

を得た。

得られた被熱転写シートはいずれも染着性、色調は優、離型性、塗膜強度は○の良好なものであった。

実施例 6、7

実施例 1 の離型層の樹脂成分であるポリエステル共重合体とシリコン成分の配合比を樹脂／シリコンの重量比で 90/10 (実施例 6)、20/80 (実施例 7) とした以外は実施例 1 と同様にして被熱転写シートを得た。

得られた被熱転写シートはいずれも染着性、色調は良又は優、離型性、塗膜強度は○のレベルであった。

実施例 8

2 基の押出機を用い、短管内で合流複合せ口金よりシート状に吐出する共熔融押出装置を持ちて、一方の押出機 (A) よりポリエチレンテレフタレート (極限粘度 $[\eta] = 0.65$) を 88 重量%、ポリ-4-メチルペンテン-1 (三井石油化学 (株) TPX-d820) を 10 重量%、分子量 4000 のポリエチレングリコールを 2 重量%を混合し*

* た原料、他方の押出機 (B) より極限粘度 0.70dl/g のテレフタル酸／イソフタル酸 (82/18 モル%) とエチレングリコールより重縮合して得られたポリエステル共重合体を溶融押出してキャストドラム上で冷却固化して積層比 A/B = 95/5 のシートを得た。このシートを 90°C に加熱して長手方向に 3.5 倍延伸し一軸延伸フィルムとした。該フィルムのポリエステル共重合体層表面に空气中でコロナ放電処理を施し、その処理面に実施例 1 の水系塗料を塗布した後、110°C に加熱しつつ幅方向に 3.5 倍延伸し、連続的に 220°C の熱処理ゾーン中へ導き 5 秒間熱処理を行ない厚み約 100 μm の被熱転写シートを得た。なお、離型層の厚みは熱処理後で 0.2 μm となるように塗布した。

得られた被熱転写シートは、染着性、色調とも優、離型性、塗膜強度は○の極めて優れた特性を示すものであった。また、フィルム支持体の特性も実施例 1 と同様に優れたものであった。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, D B 名)

B41M 5/38 - 5/40